

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2862174号

(45) 発行日 平成11年(1999) 2月24日

(24) 登録日 平成10年(1998)12月11日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 1 L 31/04

識別記号

F I

H 0 1 L 31/04

M

請求項の数 4 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願昭63-505022

(86) (22) 出願日 昭和63年(1988) 5月20日

(65) 公表番号 特表平2-503615

(43) 公表日 平成2年(1990)10月25日

(86) 国際出願番号 P C T / U S 8 8 / 0 1 6 7 5

(87) 国際公開番号 W O 8 8 / 0 9 2 6 5

(87) 国際公開日 昭和63年(1988)12月1日

審査請求日 平成5年(1993)6月21日

審判番号 平9-14533

審判請求日 平成9年(1997)9月4日

(31) 優先権主張番号 0 5 2 , 9 9 1

(32) 優先日 1987年5月22日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(73) 特許権者 999999999

グラステック・ソーラー・インコーポレ
ーテッド

アメリカ合衆国, 80033, コロラド州,
フイートリツジ ウェスト 49 アベニ
ュー, 12441

(73) 特許権者 999999999

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 八馬 進

神奈川県横浜市神奈川区三枚町543

(74) 代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

合議体

審判長 内野 春喜

審判官 今野 朗

審判官 関根 恒也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 太陽電池用基板

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1つの表面を有する透明ガラス
基板と、その上に常圧化学的気相蒸着方によって形成さ
れた透明電導性材料からなる電導膜を有する太陽電池用
基板であって、上記電導膜は、直径が $0.1\mu\text{m}\sim 0.3\mu\text{m}$
で、高さ／直径の比が $0.7\sim 1.2$ で、基板の上記1つの表
面と反対の方向に延びている凸部を多数含む表面地形を
有することを特徴とする太陽電池用基板。

【請求項2】 透明電導性材料が酸化錫、フッ素がドーブ
された酸化錫、アンチモンがドーブされた酸化錫、イン
ジウム錫酸化物のうち1種からなるものであることを特
徴とする請求項1記載の太陽電池用基板。

【請求項3】 透明電導膜のシート抵抗が $4\sim 10\Omega/\square$ で
あることを特徴とする請求項1記載の太陽電池用基板。

【請求項4】 透明電導膜のヘイズ値が $8\sim 30\%$ であるこ

2

とを特徴とする請求項1記載の太陽電池用基板。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、アモルファスシリコン (a-Si) 太陽電池
の製造に有用な太陽電池用基板に関するものである。

背景技術

第1図に示されるように、従来のアモルファスシリコ
ン太陽電池は8で図示されており、透明絶縁性基板1、
透明電導膜2、p型a-Si層3、i型a-Si層4および
n型a-Si層5からなる光導体光電変換層6と、裏面電
極として働くアルミニウム電極7とを有している。この
構成は、比較的低コストで製造可能な光電変換装置の一
つとして実用的に使用されている。かかるアモルファス
太陽電池8は、光9が透明絶縁性基板1側から入射し、
主としてi型a-Si層4内で吸収されるように設計され

ている。起電力は透明電導膜2とアルミニウム電極7の2つの電極間で発生し、導線10を通して太陽電池から電気が取り出される。

このようなアモルファスシリコン太陽電池においては、光電変換効率の向上が最も重要な課題である。光電変換効率の向上を達成する方法として、透明電導膜の表面を凹凸化する方法が知られている。この凹凸化により、入射光が透明電導膜とa-Si半導体層との界面で散乱される。この光学的な散乱効果により、入射光の表面反射損失の低減、及びi型a-Si層における吸収の増大が得られる。a-Si半導体層内での多重反射や屈折によって、光路長が増大し、i型a-Si層内での光閉じ込め効果によりアモルファスシリコン太陽電池の長波長光に対する収集効率の向上が期待される。短絡電流密度が増大し、それにより、発電効率及び光電変換効率が向上される。

このような表面凹凸化の具体的な方法として、特開昭58-57756号においては、透明電導膜の表面の平均粒径を $0.1\mu\text{m}\sim 22.5\mu\text{m}$ とすること、又特開昭59-201470号においては、透明電導膜を平均粒径 $0.1\mu\text{m}\sim 0.9\mu\text{m}$ の結晶粒からなる様にする、又特開昭59-103384号においては、透明電導膜を構成する微結晶の平均粒径を 300\AA 以上とすること、又特開昭60-175465号においては透明電導膜を形成する太陽電池基板として、基板面にヘイズ率が1%以上であり、直径が $300\sim 5000\text{\AA}$ 、高さが $200\sim 3000\text{\AA}$ の多数の凸部を持つ酸化珪素被膜を形成することが提案されている。

しかしながら、上記した様な形状、構造の太陽電池用基板では、光電変換効率をある程度高めることはできても、更に高効率化を図ることは不充分であった。

発明の概要

本発明は、更に一層高い光電変換効率を得られる最適凹凸面を有する透明電導性酸化物が形成された太陽電池用基板を提供することを目的とするものである。

本発明は、ガラス基板とその上に形成された透明電導膜を有する太陽電池用基板を提供するものである。透明電導膜は、直径が $0.1\mu\text{m}\sim 0.3\mu\text{m}$ であり、高さ/直径の比が $0.7\sim 1.2$ の多数の多角形状の凸部を有するものである。

図面の簡単な説明

第1図はアモルファスシリコン太陽電池の断面図；そして

第2図は本発明の太陽電池用基板の透明電導膜の表面性状を示す部分拡大断面図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明において使用される基板としては、ソーダライムシリケートガラス、アルミノシリケートガラス、ポレートガラス、リチウムアルミノシリケートガラス、石英ガラス、その他の各種ガラスからなる透明ガラス板を用いることができる。基板は、 $350\sim 800\mu\text{m}$ の波長域にお

いて高い透過率、例えば80%以上の透過率を有することが好ましい。又、十分絶縁性で、かつ化学的、物理的耐久性が高く、かつ光学的特性が良好であることが望ましい。なお、ソーダライムシリケートガラスなどのナトリウムを含有するガラスからなるガラス基板、又は低アルカリ含有ガラスからなるガラス基板の場合には、ガラスからその上面に形成される透明電導膜へのイオンの拡散を最小限にするために、酸化ケイ素膜、酸化アルミニウム膜、酸化ジルコニウム膜などのアルカリバリアーコーティングをガラス基板面に施してもよい。

ガラス基板状に形成される透明電導膜は、酸化錫、フッ素が酸化錫に対し $0.1\sim 5$ 重量%ドーパされた酸化錫、アンチモンが酸化錫に対し $0.1\sim 30$ 重量%ドーパされた酸化錫、錫が酸化インジウムに対し $0.5\sim 30$ 重量%ドーパされた酸化インジウムなどの所望の電気伝導度を有する透明性金属酸化物からなるものが好ましい。これらの中でも、フッ素がドーパされた酸化錫からなる透明電導膜は、シート抵抗 $30\Omega/\square$ 未満の低抵抗が容易に得られるので太陽電池用基板用として最適である。フッ素がドーパされた酸化錫は、プラズマ励起化学的相蒸着装置内でa-Si層を形成する時に曝される水素プラズマによる化学的還元に対して高い耐性を有している。

第2図には、表面全体に渡って凸部を有する透明電導膜が形成された太陽電池用基板が示されている。即ち、透明電導膜22は、直径Dが $0.1\sim 0.3\mu\text{m}$ であり、かつ凸部24の高さ/直径の比(H/D)が $0.7\sim 1.2$ である凸部24を多数有している。かかる凸部の高さHは $0.1\sim 0.6\mu\text{m}$ 、特に、 $0.25\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。さらに、多数の凸部24は、 $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ のピッチP(頂点と頂点の間の距離)を持って形成されていることが好ましい。というのは、かかる凸部が互いにあまり距離をおいて形成されていると透明電導膜が効果的に光を散乱しないためである。又、凸部の形状は任意である。代表的な例としては、凸部の底面の形状が四角形ないしそれ以上の多角形のものが挙げられる。常圧化学的気相蒸着法(CVD法)により凹凸を有する酸化物が自動的に形成される。凸部形状は、膜の化学的構成に依存する。

本発明において、直径 $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ の範囲外、又は、高さ/直径の比が 0.6 以上という範囲外である凸部は、表面地形の80%以上が望ましい範囲内にある限り、ある程度存在しても良い。

透明電導膜は $30\Omega/\square$ 未満、特に $4\sim 10\Omega/\square$ のシート抵抗値を有することが好ましい。この範囲は、大型基板におけるオーム損失を避けるという観点で特に望ましい。本発明においてヘイズ率は、太陽電池の光電変換効率を高めるのに必要とされる、前述の粒子形状と光学的性质との関係の点から、 $8\sim 30\%$ とするのが最適である。

本発明の透明電導膜は従来から利用されている種々のコーティング方法、例えば、化学的気相蒸着法(CVD

10

20

30

40

50

法)、熱分解スプレー法、スパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、浸漬法など各種方法により作成できる。これらの方法の中でも、上記した様な直径、高さ、高さ/直径を持った凸部がコントロールされて容易に得られる為、CVD法やスパッタリング法が最適である。

本発明は、次に挙げる実施例によって例証されるが、その詳細に限定されるように意図されたものではない。

実施例

(I) SnO_2 膜の作成

透明電導膜の表面性状がそれぞれ異なった9種類の太陽電池用基板のサンプルを作成した。

各基板はソーダライムシリケートガラス板(4インチ×3.5インチ×厚さ1.1mm)と、その上に形成された膜厚800Åの SiO_2 膜を有していた。

SnO_2 からなる透明電導膜の作成は、 N_2 ガスに同伴された SnCl_4 、 H_2O 、 CH_3OH 、そしてHFを反応ガスとして用いて行った。

SnO_2 膜は、ベルト搬送式の、加熱部及び冷却部を両方有する常圧CVD炉の中で作成した。加熱部は反応ガスを導入するための4インチ幅のノズルを有していた。

このノズルは、5つの細いスリット状吐出口を有する。即ち、 SnCl_4 及び希釈用 N_2 ガスが3番目の中央のスリットより吐出し、 H_2O 、 CH_3OH 、HF及び希釈用 N_2 ガスが1番目及び5番目の最外層の2つのスリットより吐出し、反応ガスのグルーブを分離する N_2 ガスが2番と4番のスリットより吐出する。さらに、吐出口とガラス基板との距離は調整可能な構造をしている。

サンプルNo.1

SiO_2 膜を800Åの厚さでコーティングしたガラス基板を前述のCVD炉内にベルト搬送速度0.20m/minで導入し、基板温度600°Cまで加熱した。前述のガス導入ノズルより反応ガスを基板状に吹きつけて、基板の SiO_2 膜上にフッ素のドーブされた SnO_2 膜を形成した。供給ガス導入力

は、中央スリットから SnCl_4 0.025l/min、 N_2 1.6l/min、中央スリットに隣接する分離スリットから N_2 1.5l/min、最外スリットから H_2O 0.93l/min、HF 0.015l/min、 CH_3OH 0.017l/min、 N_2 1.5l/minであった。

さらに、サンプルNo.2からNo.9までを、前述のCVD炉を用いて、表1に示した作成条件により作成した。

(2) 表面性状の測定

(I) 凸部の高さ

基板上に作成した透明電導膜の全膜厚 t_0 をあらかじめ触針式膜厚計(Taly-Step; Taylor-Hobson Co., 針の先端は直径12.5μm)により測定した。次に0.5μmのダイヤモンドペーストを用い、500g/cm²の荷重下で研磨を行なった。研磨の過程で、膜厚およびヘイズ値を測定し、ヘイズ値が2%以下となる時点での膜厚 t_1 を測定した。当初の膜厚 t_0 と膜厚 t_1 との差、即ち $t_0 - t_1$ を凸部の高さとした。

(II) 凸部の直径

基板上に作成した透明電導膜の走査型電子顕微鏡写真を撮影し、この顕微鏡写真より、直径を測定した。

(III) 各サンプルの透明電導膜のH(高さ)、D(直径)、及びH/D(高さ/直径)の実測値を表2に示す。

各サンプル上に作成した太陽電池の光電変換効率、短絡電流密度、開放端電圧、フィルファクターの測定値も示す。

サンプルNo.1~5は全て、本発明の範囲内の高さ、直径、高さ/直径を有している。サンプルNo.6、7、8及び9は、本発明の範囲外の高さ、直径、高さ/直径を有しており、これのサンプル上に形成された太陽電池の特性は、サンプルNo.1~5上に形成された太陽電池の特性より劣ることがわかる。

太陽電池は、各サンプルの透明電導膜、p型a-Si層(膜厚約100Å)、i型a-Si層(膜厚約4000Å)、n型a-Si層(膜厚1000Å)及び金属電極層(膜厚10000Å)を有するものであった。

表1 SnO₂膜作成条件

サンプルNo.	基板 温度 (℃)	ベルト搬送 速 度 (m/min)	ガ ス 導 入 量 (ℓ/min)						
			中 央 ス リ ッ ト		分 離 ス リ ッ ト	最 外 ス リ ッ ト			
			SnCl ₄	N ₂	N ₂	H ₂ O	HF	CH ₃ OH	N ₂
1	600	0.20	0.25	1.6	1.5	0.93	0.015	0.017	1.5
2	585	↑	↑	↑	↑	↑	0.005	0.007	↑
3	↑	↑	↑	↑	↑	↑	0.015	0.017	↑
4	615	0.11	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
5	540	0.20	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
6 比較例	585	↑	↑	↑	↑	↑	0.005	↑	↑
7 比較例	600	↑	↑	↑	↑	1.26	0.015	0.035	↑
8 比較例	550	↑	↑	↑	↑	0.48	↑	0.017	↑
9 比較例	615	0.11	↑	↑	↑	0.93	0.030	↑	↑

表2 表面性状と太陽電池特性

サンプルNo.	透明電導膜の表面性状 (平均値)			透明電導膜の シート抵抗 (Ω/\square)	透明電導膜の ヘイズ値 (%)
	凸部の高さ (Å)	凸部の直径 (Å)	高さ/直径 の比		
1	1400	1500	0.93	8.2	13.6
2	2900	2600	1.12	5.2	25.0
3	1000	1400	0.71	8.0	9.7
4	2430	3000	0.81	6.3	36.0
5	740	1000	0.74	9.9	4.8
6 比較例	1400	1000	1.40	7.1	21.0
7 比較例	1500	2500	0.60	8.0	14.0
8 比較例	800	1500	0.53	8.7	5.6
9 比較例	4030	3100	1.30	4.7	63.5

表2 表面性状と太陽電池特性(つづき)

サンプルNo.	透明電導膜の 膜厚(Å)及 び可視光透過 率(%)	太陽電池としての特性			
		光電変換効率 η (%)	短絡電流密度 (mA/cm ²)	開放端電圧 (V)	フィルファクター (-)
1	5820 Å 79.0 %	9.8	16.5	0.815	0.73
2	8500 Å 82.0 %	9.4	16.4	0.81	0.71
3	5620 Å 80.5 %	9.36	16.48	0.787	0.70
4	12200 Å 76.0 %	9.2	16.1	0.79	0.72
5	5180 Å 80.9 %	9.1	16.0	0.82	0.70
6 比較例	5900 Å 80.2 %	9.0	16.0	0.80	0.70
7 比較例	8100 Å 78.0 %	8.9	15.2	0.84	0.69
8 比較例	4800 Å 83.6 %	8.53	15.55	0.813	0.67
9 比較例	10700 Å 76.7 %	8.0	14.8	0.81	0.67

本発明において、透明電導膜内に入射した光は、透明電導膜とa-Siの界面をへて、a-Si層に入射する。その際、電導膜表面が凹凸構造を有していると光は散乱されて散乱光がa-Si層内にとり込まれる。Si層内でのオプティカルパス(光路長)が長くなり光の吸収効率が高まる。この効果は、シリコンの吸収係数が小さい長波長

領域では特に大きい。この長波長領域における光の散乱性を高めるためには、ある程度以上の大きさの直径、高さが必要となる。

本発明における透明電導膜は0.1~0.3μmの直径と、0.7~1.2の高さ/直径の比を有する凸部を多数有している。

13

直径が $0.1\mu\text{m}$ 未満、かつ／又は、高さ／直径の比が 0.7 未満であると、凸部が小さく、かつ／又は平たくなりすぎ、効果的に光を散乱できないため、凸部の直径や高さ／直径の比はある程度大きいことが好ましい。

しかしながら、直径が $0.3\mu\text{m}$ を超え、かつ／又は高さ／直径の比が 1.2 を超える場合には結果的に凸部の高さが大きくなりすぎ、透明電導膜上に $a\text{-Si}$ 層を均一に積層することが困難となる。この点で凸部の直径や高さ／直径の比は $a\text{-Si}$ 層の膜厚や、良好な電気特性を保持しつつ均一に膜を形成する $a\text{-Si}$ 形成システムにより制

約を受ける。
又、直径が $0.3\mu\text{m}$ を超える凸部を有する透明電導膜を形成する為には基板温度をかなり高くする必要があ *

14

＊り、かかる高温はガラス基板を变形させる恐れがあり好ましくない。

上記した本発明の実施例（サンプル1～5）及び比較例（サンプル6,7,8,9）から明らかなように、本発明の太陽電池用基板を用いると次の様な優れた効果が得られる。

（1）短絡電流密度 約 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ の向上

（2）光電変換効率 約 0.5% の向上

以上のように、発明を実施するための最良の形態を詳細に述べたが、本発明に関連する技術を熟知している者は、次の請求の範囲によって規定される発明を実施するための様々な代替手段や形態がわかるだろう。

【第1図】

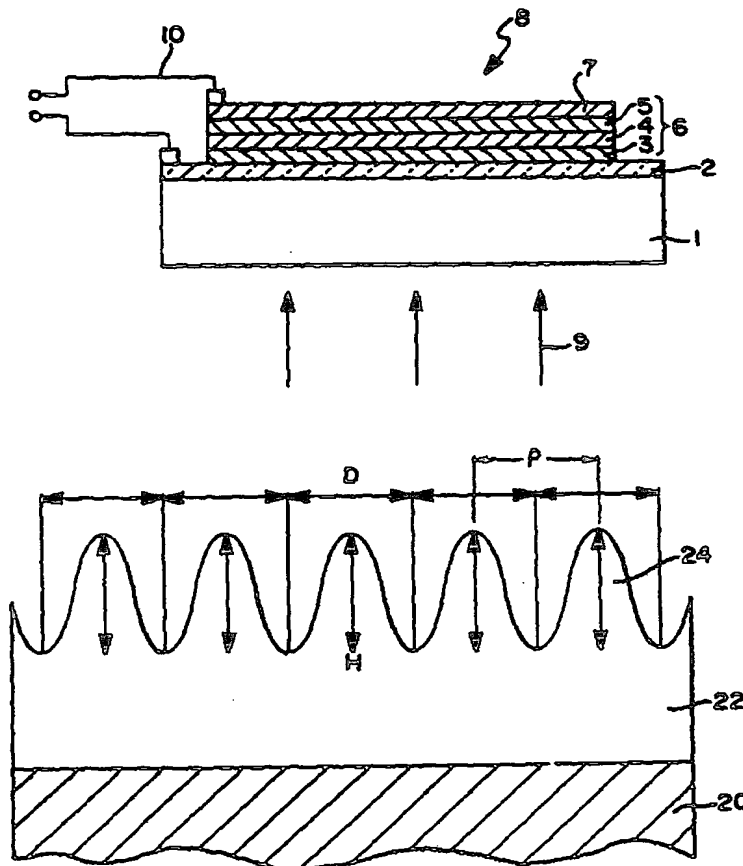
FIG 1
PRIOR
ART

FIG 2

【第2図】

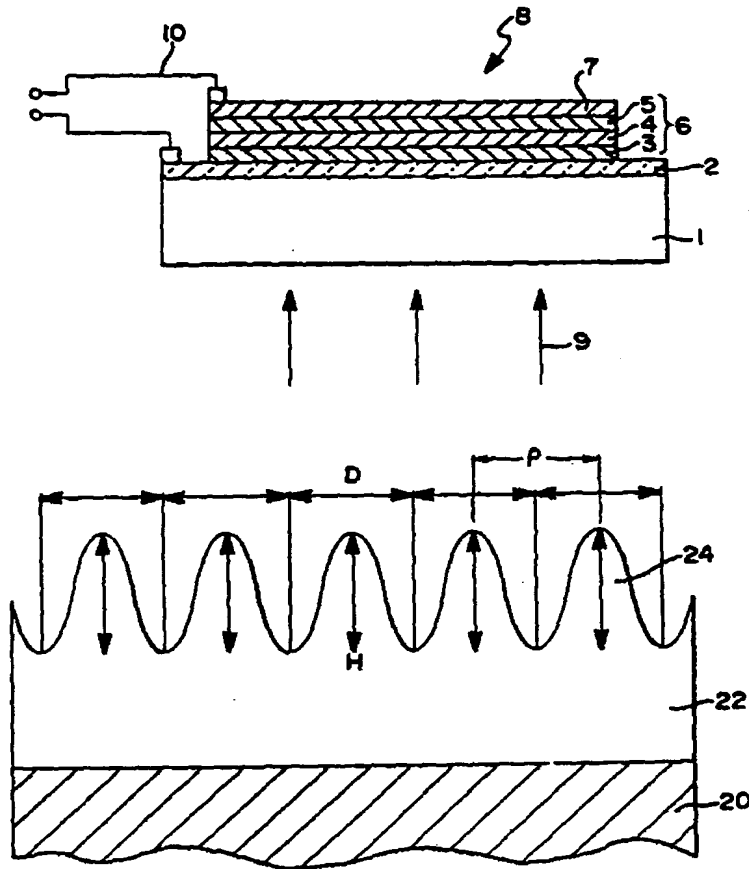
FIG 1
PRIOR
ART

FIG 2

フロントページの続き

(72)発明者 ウォーカー・クリストファー・エム
アメリカ合衆国、80302、コロラド州、
ボウルダー、18 ストリート、856
(72)発明者 ミュール ステファン
アメリカ合衆国、80226、コロラド州、
レイクウッド、シー・エス・フラワー
サークル 1237

(72)発明者 マダン アラン
アメリカ合衆国、80401、コロラド州、
ゴールデン、ラム レーン、327

(56)参考文献 特開 昭60-85575 (J P, A)
特開 昭61-96775 (J P, A)
特開 昭61-288473 (J P, A)
特公 昭62-7716 (J P, B 2)

【公報種別】特許公報の訂正

【部門区分】第7部門第2区分

【発行日】平成12年7月10日(2000. 7. 10)

【特許番号】特許第2862174号(P2862174)

【登録日】平成10年12月11日(1998. 12. 11)

【特許公報発行日】平成11年2月24日(1999. 2. 24)

【年通号数】特許公報11-8

【出願番号】特願昭63-505022

【訂正要旨】図面誤載につき下記の通り全文を訂正する。

【国際特許分類第7版】

H01L 31/04

【F I】

H01L 31/04 M

【記】別紙のとおり

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特 許 公 報 (B2)

(11)特許番号

第2862174号

(45)発行日 平成11年(1999)2月24日

(24)登録日 平成10年(1998)12月11日

(51)Int.Cl.⁸
H01L 31/04

識別記号

FI
H01L 31/04

M

請求項の数4(全8頁)

(21)出願番号 特願昭63-505022
(86)(22)出願日 昭和63年(1988)5月20日
(65)公表番号 特表平2-503615
(43)公表日 平成2年(1990)10月25日
(86)国際出願番号 PCT/US88/01675
(87)国際公開番号 WO88/09265
(87)国際公開日 昭和63年(1988)12月1日
審査請求日 平成5年(1993)6月21日
審判番号 平9-14533
審判請求日 平成9年(1997)9月4日
(31)優先権主張番号 052,991
(32)優先日 1987年5月22日
(33)優先権主張国 米国(US)

(73)特許権者 999999999
グラステック・ソーラー・インコーポレ
ーテッド
アメリカ合衆国, 80033, コロラド州,
フイートリッジ ウェスト 49 アベニ
ュー, 12441
(73)特許権者 999999999
旭硝子株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(72)発明者 八馬 進
神奈川県横浜市神奈川区三枚町543
(74)代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

合議体
審判長 内野 春喜
審判官 今野 朗
審判官 関根 恒也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 太陽電池用基板

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも1つの表面を有する透明ガラス
基板と、その上に常圧化学的気相蒸着方によって形成さ
れた透明電導性材料からなる電導膜を有する太陽電池用
基板であって、上記電導膜は、直径が $0.1\mu\text{m}\sim 0.3\mu\text{m}$
で、高さ/直径の比が $0.7\sim 1.2$ で、基板の上記1つの表
面と反対の方向に延びている凸部を多数含む表面地形を
有することを特徴とする太陽電池用基板。

【請求項2】透明電導性材料が酸化錫、フッ素がドーブ
された酸化錫、アンチモンがドーブされた酸化錫、イン
ジウム錫酸化物のうち1種からなるものであることを特
徴とする請求項1記載の太陽電池用基板。

【請求項3】透明電導膜のシート抵抗が $4\sim 10\Omega/\square$ で
あることを特徴とする請求項1記載の太陽電池用基板。

【請求項4】透明電導膜のヘイズ値が $8\sim 30\%$ であるこ

2

とを特徴とする請求項1記載の太陽電池用基板。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、アモルファスシリコン(a-Si)太陽電池
の製造に有用な太陽電池用基板に関するものである。

背景技術

第1図に示されるように、従来のアモルファスシリコ
ン太陽電池は8で図示されており、透明絶縁性基板1、
透明電導膜2、p型a-Si層3、i型a-Si層4および
n型a-Si層5からなる光導体光電変換層6と、裏面電
極として働くアルミニウム電極7とを有している。この
構成は、比較的低コストで製造可能な光電変換装置の一
つとして実用的に使用されている。かかるアモルファス
太陽電池8は、光9が透明絶縁性基板1側から入射し、
主としてi型a-Si層4内で吸収されるように設計され

ている。起電力は透明電導膜2とアルミニウム電極7の2つの電極間で発生し、導線10を通して太陽電池から電気が取り出される。

このようなアモルファスシリコン太陽電池においては、光電変換効率の向上が最も重要な課題である。光電変換効率の向上を達成する方法として、透明電導膜の表面を凹凸化する方法が知られている。この凹凸化により、入射光が透明電導膜とa-Si半導体層との界面で散乱される。この光学的な散乱効果により、入射光の表面反射損失の低減、及びi型a-Si層における吸収の増大が得られる。a-Si半導体層内での多重反射や屈折によって、光路長が増大し、i型a-Si層内での光閉じ込め効果によりアモルファスシリコン太陽電池の長波長光に対する収集効率の向上が期待される。短絡電流密度が増大し、それにより、発電効率及び光電変換効率が向上される。

このような表面凹凸化の具体的な方法として、特開昭58-57756号においては、透明電導膜の表面の平均粒径を $0.1\mu\text{m}\sim 22.5\mu\text{m}$ とすること、又特開昭59-201470号においては、透明電導膜を平均粒径 $0.1\mu\text{m}\sim 0.9\mu\text{m}$ の結晶粒からなる様にする、又特開昭59-103384号においては、透明電導膜を構成する微結晶の平均粒径を 300\AA 以上とすること、又特開昭60-175465号においては透明電導膜を形成する太陽電池基板として、基板面にヘイズ率が1%以上であり、直径が $300\sim 5000\text{\AA}$ 、高さが $200\sim 3000\text{\AA}$ の多数の凸部を持つ酸化珪素被膜を形成することが提案されている。

しかしながら、上記した様な形状、構造の太陽電池用基板では、光電変換効率をある程度高めることはできても、更に高効率化を図ることは不充分であった。

発明の概要

本発明は、更に一層高い光電変換効率を得られる最適凹凸面を有する透明電導性酸化物が形成された太陽電池用基板を提供することを目的とするものである。

本発明は、ガラス基板とその上に形成された透明電導膜を有する太陽電池用基板を提供するものである。透明電導膜は、直径が $0.1\mu\text{m}\sim 0.3\mu\text{m}$ であり、高さ／直径の比が $0.7\sim 1.2$ の多数の多角形状の凸部を有するものである。

図面の簡単な説明

第1図はアモルファスシリコン太陽電池の断面図；そして

第2図は本発明の太陽電池用基板の透明電導膜の表面性状を示す部分拡大断面図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明において使用される基板としては、ソーダライムシリケートガラス、アルミノシリケートガラス、ボレートガラス、リチウムアルミノシリケートガラス、石英ガラス、その他の各種ガラスからなる透明ガラス板を用いることができる。基板は、 $350\sim 800\mu\text{m}$ の波長域にお

いて高い透過率、例えば80%以上の透過率を有することが好ましい。又、十分絶縁性で、かつ化学的、物理的耐久性が高く、かつ光学的特性が良好であることが望ましい。なお、ソーダライムシリケートガラスなどのナトリウムを含有するガラスからなるガラス基板、又は低アルカリ含有ガラスからなるガラス基板の場合には、ガラスからその上面に形成される透明電導膜へのイオンの拡散を最小限にするために、酸化ケイ素膜、酸化アルミニウム膜、酸化ジルコニウム膜などのアルカリバリアーコート

をガラス基板面に施してもよい。
ガラス基板状に形成される透明電導膜は、酸化錫、フッ素が酸化錫に対し $0.1\sim 5$ 重量%ドーブされた酸化錫、アンチモンが酸化錫に対し $0.1\sim 30$ 重量%ドーブされた酸化錫、錫が酸化インジウムに対し $0.5\sim 30$ 重量%ドーブされた酸化インジウムなどの所望の電気伝導度を有する透明性金属酸化物からなるものが好ましい。これらの中でも、フッ素がドーブされた酸化錫からなる透明電導膜は、シート抵抗 $30\Omega/\square$ 未満の低抵抗が容易に得られるので太陽電池用基板用として最適である。フッ素がドーブされた酸化錫は、プラズマ励起化学的相蒸着装置内でa-Si層を形成する時に曝される水素プラズマによる化学的還元に対して高い耐性を有している。

第2図には、表面全体に渡って凸部を有する透明電導膜が形成された太陽電池用基板が示されている。即ち、透明電導膜22は、直径Dが $0.1\sim 0.3\mu\text{m}$ であり、かつ凸部24の高さ／直径の比(H/D)が $0.7\sim 1.2$ である凸部24を多数有している。かかる凸部の高さHは $0.1\sim 0.6\mu\text{m}$ 、特に、 $0.25\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。さらに、多数の凸部24は、 $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ のピッチP（頂点と頂点の間の距離）を持って形成されていることが好ましい。というのは、かかる凸部が互いにあまり距離をおいて形成されていると透明電導膜が効果的に光を散乱しないためである。又、凸部の形状は任意である。代表的な例としては、凸部の底面の形状が四角形ないしそれ以上の多角形のものが挙げられる。常圧化学的気相蒸着法（CVD法）により凹凸を有する酸化物が自動的に形成される。凸部形状は、膜の化学的構成に依存する。

本発明において、直径 $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ の範囲外、又は、高さ／直径の比が 0.6 以上という範囲外である凸部は、表面地形の80%以上が望ましい範囲内にある限り、ある程度存在しても良い。

透明電導膜は $30\Omega/\square$ 未満、特に $4\sim 10\Omega/\square$ のシート抵抗値を有することが好ましい。この範囲は、大型基板におけるオーム損失を避けるという観点で特に望ましい。本発明においてヘイズ率は、太陽電池の光電変換効率を高めるのに必要とされる、前述の粒子形状と光学的性質との関係の点から、 $8\sim 30\%$ とするのが最適である。

本発明の透明電導膜は従来から利用されている種々のコーティング方法、例えば、化学的気相蒸着法（CVD

法)、熱分解スプレー法、スパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、浸漬法など各種方法により作成できる。これらの方法の中でも、上記した様な直径、高さ、高さ/直径を持った凸部がコントロールされて容易に得られる為、CVD法やスパッタリング法が最適である。

本発明は、次に挙げる実施例によって例証されるが、その詳細に限定されるように意図されたものではない。

実施例

(1) SnO_2 膜の作成

透明電導膜の表面性状がそれぞれ異なった9種類の太陽電池用基板のサンプルを作成した。

各基板はソーダライムシリケートガラス板(4インチ×3.5インチ×厚さ1.1mm)と、その上に形成された膜厚800Åの SiO_2 膜を有していた。

SnO_2 からなる透明電導膜の作成は、 N_2 ガスに同伴された SnCl_4 、 H_2O 、 CH_3OH 、そしてHFを反応ガスとして用いて行った。

SnO_2 膜は、ベルト搬送式の、加熱部及び冷却部を両方有する常圧CVD炉の中で作成した。加熱部は反応ガスを導入するための4インチ幅のノズルを有していた。

このノズルは、5つの細いスリット状吐出口を有する。即ち、 SnCl_4 及び希釈用 N_2 ガスが3番目の中央のスリットより吐出し、 H_2O 、 CH_3OH 、HF及び希釈用 N_2 ガスが1番目及び5番目の最外層の2つのスリットより吐出し、反応ガスのグループを分離する N_2 ガスが2番と4番のスリットより吐出する。さらに、吐出口とガラス基板との距離は調整可能な構造をしている。

サンプルNo.1

SiO_2 膜を800Åの厚さでコーティングしたガラス基板を前述のCVD炉内にベルト搬送速度0.20m/minで導入し、基板温度600°Cまで加熱した。前述のガス導入ノズルより反応ガスを基板状に吹きつけて、基板の SiO_2 膜上にフッ素のドーブされた SnO_2 膜を形成した。供給ガス導引量

は、中央スリットから SnCl_4 0.025l/min、 N_2 1.6l/min、中央スリットに隣接する分離スリットから N_2 1.5l/min、最外スリットから H_2O 0.93l/min、HF 0.015l/min、 CH_3OH 0.017l/min、 N_2 1.5l/minであった。

さらに、サンプルNo.2からNo.9までを、前述のCVD炉を用いて、表1に示した作成条件により作成した。

(2) 表面性状の測定

(I) 凸部の高さ

基板上に作成した透明電導膜の全膜厚 t_0 をあらかじめ触針式膜厚計(Taly-Step; Taylor-Hobson Co., 針の先端は直径12.5 μm)により測定した。次に0.5 μm のダイヤモンドペーストを用い、500g/cm²の荷重下で研磨を行なった。研磨の過程で、膜厚およびヘイズ値を測定し、ヘイズ値が2%以下となる時点での膜厚 t_1 を測定した。当初の膜厚 t_0 と膜厚 t_1 との差、即ち $t_0 - t_1$ を凸部の高さとした。

(II) 凸部の直径

基板上に作成した透明電導膜の走査型電子顕微鏡写真を撮影し、この顕微鏡写真より、直径を測定した。

(III) 各サンプルの透明電導膜のH(高さ)、D(直径)、及びH/D(高さ/直径)の実測値を表2に示す。

各サンプル上に作成した太陽電池の光電変換効率、短絡電流密度、開放端電圧、フィルファクターの測定値も示す。

サンプルNo.1~5は全て、本発明の範囲内の高さ、直径、高さ/直径を有している。サンプルNo.6、7、8及び9は、本発明の範囲外の高さ、直径、高さ/直径を有しており、これのサンプル上に形成された太陽電池の特性は、サンプルNo.1~5上に形成された太陽電池の特性より劣ることがわかる。

太陽電池は、各サンプルの透明電導膜、p型a-Si層(膜厚約100Å)、i型a-Si層(膜厚約4000Å)、n型a-Si層(膜厚1000Å)及び金属電極層(膜厚10000Å)を有するものであった。

表1 SnO₂膜作成条件

サンプルNo.	基板 温度 (℃)	ペレット搬送 速 度 (m/min)	ガ ス 導 入 量 (ℓ/min)						
			中 央 ス リ ッ ト		分 離 ス リ ッ ト	最 外 ス リ ッ ト			
			SnCl ₄	N ₂	N ₂	H ₂ O	HF	CH ₃ OH	N ₂
1	600	0.20	0.25	1.6	1.5	0.93	0.015	0.017	1.5
2	585	↑	↑	↑	↑	↑	0.005	0.007	↑
3	↑	↑	↑	↑	↑	↑	0.015	0.017	↑
4	615	0.11	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
5	540	0.20	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
6 比較例	585	↑	↑	↑	↑	↑	0.005	↑	↑
7 比較例	600	↑	↑	↑	↑	1.26	0.015	0.035	↑
8 比較例	550	↑	↑	↑	↑	0.48	↑	0.017	↑
9 比較例	615	0.11	↑	↑	↑	0.93	0.030	↑	↑

表2 表面性状と太陽電池特性

サンプルNo.	透明電導膜の表面性状 (平均値)			透明電導膜の シート抵抗 (Ω/\square)	透明電導膜の ヘイズ値 (%)
	凸部の高さ (Å)	凸部の直径 (Å)	高さ/直径 の比		
1	1400	1500	0.93	8.2	13.6
2	2900	2600	1.12	5.2	25.0
3	1000	1400	0.71	8.0	9.7
4	2430	3000	0.81	6.3	36.0
5	740	1000	0.74	9.9	4.8
6 比較例	1400	1000	1.40	7.1	21.0
7 比較例	1500	2500	0.60	8.0	14.0
8 比較例	800	1500	0.53	8.7	5.6
9 比較例	4030	3100	1.30	4.7	63.5

表2 表面性状と太陽電池特性(つづき)

サンプルNo.	透明電導膜の 膜厚(Å)及 び可視光透過 率(%)	太陽電池としての特性			
		光電変換効率 η (%)	短絡電流密度 (mA/cm ²)	開放端電圧 (V)	フィルファクター (-)
1	5820 Å 79.0 %	9.8	16.5	0.815	0.73
2	8500 Å 82.0 %	9.4	16.4	0.81	0.71
3	5620 Å 80.5 %	9.36	16.48	0.787	0.70
4	12200 Å 76.0 %	9.2	16.1	0.79	0.72
5	5180 Å 80.9 %	9.1	16.0	0.82	0.70
6 比較例	5900 Å 80.2 %	9.0	16.0	0.80	0.70
7 比較例	8100 Å 78.0 %	8.9	15.2	0.84	0.69
8 比較例	4800 Å 83.6 %	8.53	15.55	0.813	0.67
9 比較例	10700 Å 76.7 %	8.0	14.8	0.81	0.67

本発明において、透明電導膜内に入射した光は、透明電導膜とa-Siの界面をへて、a-Si層に入射する。その際、電導膜表面が凹凸構造を有していると光は散乱されて散乱光がa-Si層内にとり込まれる。Si層内でのオプティカルパス(光路長)が長くなり光の吸収効率が上がる。この効果は、シリコンの吸収係数が小さい長波長

領域では特に大きい。この長波長領域における光の散乱性を高めるためには、ある程度以上の大きさの直径、高さが必要となる。

本発明における透明電導膜は0.1~03μmの直径と、0.7~1.2の高さ/直径の比を有する凸部を多数有している。

13

直径が $0.1\mu\text{m}$ 未満、かつ／又は、高さ／直径の比が 0.7 未満であると、凸部が小さく、かつ／又は平たくなりすぎ、効果的に光を散乱できないため、凸部の直径や高さ／直径の比はある程度大きいことが好ましい。

しかしながら、直径が $0.3\mu\text{m}$ を超え、かつ／又は高さ／直径の比が 1.2 を超える場合には結果的に凸部の高さが大きくなりすぎ、透明電導膜上に $a\text{-Si}$ 層を均一に積層することが困難となる。この点で凸部の直径や高さ／直径の比は $a\text{-Si}$ 層の膜厚や、良好な電気特性を保持しつつ均一に膜を形成する $a\text{-Si}$ 形成システムにより制約を受ける。

又、直径が $0.3\mu\text{m}$ を超える凸部を有する透明電導膜を形成する為には基板温度をかなり高くする必要があ *

14

*り、かかる高温はガラス基板を变形させる恐れがあり好ましくない。

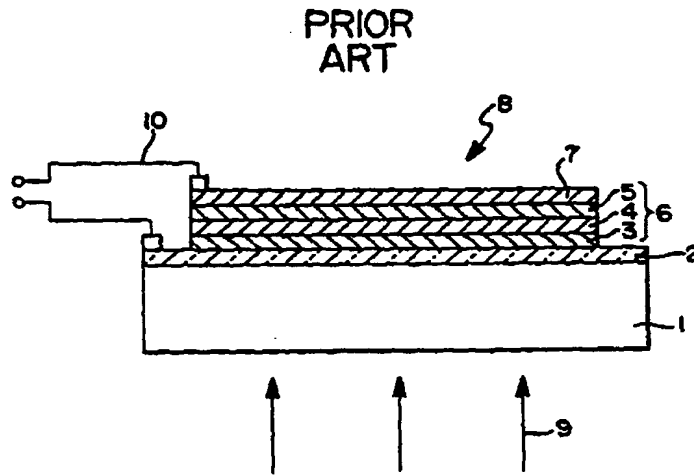
上記した本発明の実施例（サンプル1～5）及び比較例（サンプル6,7,8,9）から明らかなように、本発明の太陽電池用基板を用いると次の様な優れた効果が得られる。

（1）短絡電流密度 約 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ の向上

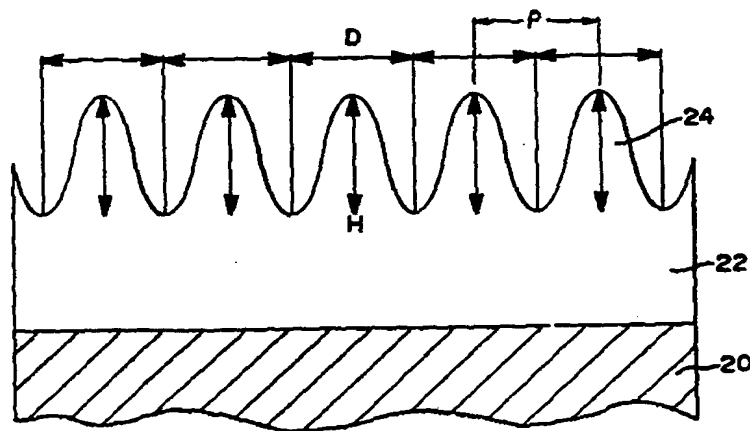
（2）光電変換効率 約 0.5% の向上

以上のように、発明を実施するための最良の形態を詳細に述べたが、本発明に関連する技術を熟知している者は、次の請求の範囲によって規定される発明を実施するための様々な代替手段や形態がわかるだろう。

【第1図】



【第2図】



フロントページの続き

(72)発明者 ウォーカー・クリストファー・エム
 アメリカ合衆国, 80302, コロラド州,
 ボウルダー, 18 ストリート, 856
(72)発明者 ミュール ステファン
 アメリカ合衆国, 80226, コロラド州,
 レイクウッド, シー, エス, フラワー
 サークル 1237

(72)発明者 マダン アラン
 アメリカ合衆国, 80401, コロラド州,
 ゴールデン, ラム レーン, 327
(56)参考文献 特開 昭60-85575 (J P, A)
 特開 昭61-96775 (J P, A)
 特開 昭61-288473 (J P, A)
 特公 昭62-7716 (J P, B2)